バイオマス由来燃料の製造と利用

坂 西 欣 也

Production and Utilization of Biomass-Derived Fuels

Biomass Technology Research Laboratory (BTRL), National Institute of Advanced Industrial Science and Technology (AIST), Chugoku Center

By Kinya Sakanishi

The present status of production and utilization of biomass-derived fuels are reviewed for bio-ethanol, BDF (Bio-diesel fuel), BTL (Biomass to Liquids) F-T (Fischer-Tropsch) diesel fuel, and DME (Dimethyl ether). These biomass-derived liquid fuels would contribute to reduction of CO₂ emissions due to their neutrality, sulphur free and aromatic nature. The fossil fuels, especially petroleum-derived liquid fuels would be substituted in future by biomass-derived liquid fuels leading to suppression of air pollution caused by automobiles.

1. はじめに

バイオマス由来のエタノール、BDF (Bio-Diesel Fuel)、あるいはガス化合成液体燃料 (いわゆる BTL : Biomass To Liquids) 等のバイオ燃料は、バイオマスが再生可能エネルギーのうち唯一炭化水素系で、かつカーボンニュートラルであることから、既にブラジルや欧米、東南アジア等で炭酸ガス削減の切り札のひとつとして導入されており、日本でも E3 (エタノール 3% 添加) や B5 (BDF5% 添加) を第一段階として、燃料品質の規格化やエンジン性能の試験等が進められている。バイオ燃料導入による炭酸ガス削減効果としては、例えば、日本で年間約 6000 万 K_l 消費されているガソリンに E10 (エタノール 10%) をブレンドすれば、炭酸ガス 1% が削減できるという試算がなされており、年間約 4000 万 K_l 消費されているディーゼル軽油と併せれば、輸送用燃料からの炭酸ガス排出が如何に多いかが解る。現状では、バイオ燃料の製造コストは従来の石油系燃料に比べれば割高と言わざるを得ないが、バイオ燃料は炭酸ガス削減効果のみならず、硫黄、窒素等のヘテロ化合物や芳香族が含まれていないことから、自動車排ガス浄化の観点からも有利である。従って、欧米諸国のように日本でも税制優遇措置等を施して可及的速やかにバイオ燃料を導入すべき段階にきているといえよう。

本小論では、バイオマス由来の燃料のうち、主とし

てエタノールとその誘導体である ETBE (Ethyl Tertial-Butyl Ether)、BDF、BTL-FT (Fischer-Tropsch) 合成軽油、及び新燃料として期待されている DME (Dimethyl Ether)、各バイオ燃料の製造技術と利用について概説するとともに、今後のバイオ燃料の展望について述べる。

2. バイオエタノールの製造技術と利用

表 1 に、既存のガソリンとエタノール等の物性比較データをまとめた¹⁾。これから明らかなように、エタノールや後述する ETBE 等のバイオマス由来の新燃料は含酸素燃料であるため、単位重量当りの発熱量が小さいものの、ガソリン品質の重要指標であるオクタン価が極めて大きいという特徴を有している。従って、バイオマス由来のエタノールや ETBE を既存の石油由来ガソリンにブレンドすることによって、単に化石資源由来の輸送用液体燃料に起因する炭酸ガス排出を低減するだけでなく、ガソリン車のエンジン性能を向上させることも期待できる。ただし、エタノールに関しては、表 1 にも示されているように、水との相溶性が大きいと、水の混入によるガソリンエンジン特性やシーリング劣化等の問題解決も必要である。その点、後述する ETBE は、MTBE (Methyl Tertiary-Butyl Ether) で指摘されたような地下水汚染源になるような特性もないため、バイオマス由来のエタノールと石油リファ

イナリーで生成するイソブテンとの反応によって MTBE 製造装置を使用して合成できるため、そのガソリンへのブレンドが期待されている。

表1 石油系ガソリンとエタノール、MTBE、ETBEの物性比較

	ガソリン	MTBE	ETBE	エタノール
組成	C4 - C12	$(\text{CH}_3)_3\text{COCH}_3$	$(\text{CH}_3)_3\text{COC}_2\text{H}_5$	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$
分子量	100-105	88	102	46
酸素濃度, wt%	0	18.2	15.7	34.7
比重	0.72-0.78	0.741	0.740	0.789
沸点, °C	30-220	55	72	78
RVP, kPa	44-78	54	28	16
水との相溶性, wt%	ほぼ無し	4.8	1.2	水と混和
真発熱量, kJ/kg	44.0	35.2	35.2	26.8
オクタン価(RON)	レギュラー 90 プレミアム 100	117	118	111

バイオエタノールは、既に、ブラジルや欧米諸国でガソリンに 10%前後ブレンドすることが実施されており、昨今の原油高とバイオマス利活用の観点から、日本でもその導入が品質確保法により E3 (エタノール 3%) まで認められている。エタノールは、サトウキビやとうもろこし等から得られる糖やでん粉を原料とするエタノール発酵によって製造されるのが一般的である。糖やでん粉を原料とするエタノール発酵製造は既に技術的に確立されており、発酵のための糖化前処理が不要なため、エネルギーバランス、コスト面で有利である。特に、サトウキビについては、エタノール製造工程の中で最もエネルギーを要する蒸留プロセスで残渣のバグスを熱源に使うことで投入エネルギーを削減できている。ただし、糖やでん粉は食料として重要なので、バイオエタノールの原料として利用していくためには、サトウキビ、キャッサバのような資源作物の育成と増産技術の確立により、持続可能な生産システムを構築する必要がある。

また、生産系バイオマスで、かつ食料と競合しない木材等のリグノセルロース系バイオマスからセルロースの糖化によって、バイオエタノールを製造する研究開発も進められている²⁾。セルロースからのバイオエタノール製造方法は、原料が木質系か草本系かによって難易度が異なるが、セルロース成分をリグニンやヘミセルロース成分から分離し、さらにセルロースを発酵前に糖化处理する必要がある。

セルロースの糖化法としては、主として、濃硫酸法、希硫酸法やセルラーゼ等の酵素を用いる酵素糖化法が挙げられる。濃硫酸法では、70%濃硫酸処理⇒非結晶化⇒30%量産処理⇒単糖+セロオリゴ糖、というような多段プロセスで進行する(図1参照)³⁾。こ

の濃硫酸法では、酸糖化液中の糖濃度の向上(現状では約 12%)、硫酸の濃縮回収及び再利用のためのエネルギーの削減、前処理工程装置のプロセス工学的改良等の課題が挙げられている⁴⁾。

図1 濃硫酸法エタノール製造フロー(NEDO/日揮)

一方、希硫酸を用いて二段階で糖化するプロセスも開発されている。その概要スキームを図2に示した。

図2 二段希硫酸法フロー(月島機械)

この場合、希硫酸による発酵前処理と酵素糖化法の組み合わせによって、セルラーゼ生産コストの低減とともに、セルラーゼ比活性の向上を図る試み、ならびに亜硫酸含浸蒸気・爆砕前処理法と酵素糖化法との組み合わせによるエタノール収率向上の技術開発も進められている。

これに対して、産業技術総合研究所では、図3に示したような水だけを用いる非硫酸法によるグリーンプロセスの開発を目指して、加圧熱水処理とメカノケミカル粉砕の組み合わせによって成分分離と糖化促進を同時に達成する水熱糖化法の研究開発を進めている⁵⁾。

図3 バイオマスの加圧熱水による成分分離と糖化

この方法では、水熱抽出の温度を 100～200℃前後で段階的に昇温することによって木質系バイオマス等からヘミセルロース、セルロース、及びリグニンを逐次的に抽出分離し、前二者を各々個別にペントース、ヘキソース糖化、発酵することが可能となり、実験室レベルではリグノセルロースからのエタノールの理論収率に近い収量を達成できることを明らかにしている。この非硫酸糖化・エタノール発酵法では、反応基質であるリグノセルロースに対して大量の水が必要であることがネックとなるが、硫酸法に比べて硫酸の濃縮・リサイクルの必要がなく、成分分離したリグニンの高付加価値利用が可能であることもメリットであるといえる。

また、バイオマス由来のエタノールを単なる自動車用ガソリンへのブレンドだけでなく、非芳香族系のオクタン価向上剤としての ETBE の原料として利用する検討もなされている。ETBE の構造と製造スキームを図 4 に示した。石油起源の工業用エタノール（通例、エチレンの水和反応によって製造）の代わりに、バイオマス由来のエタノール（いわゆるバイオエタノール）を利用すれば、カーボンニュートラルであることから炭酸ガス削減にも寄与できることから、フランス、スペイン等の欧米諸国では ETBE を 6～7%程度ブレンドすることが既に実施されている。ETBE 用のエタノール原料としては、フランスではビートや小麦、スペインでは大麦、小麦を使用して、それぞれ年間（2002 年データ）9 万トン、18 万トンの燃料用エタノールを製造している。また、EU 諸国では、割高ではあるが環境負荷の小さいバイオマス由来エタノールに税制優遇措置（フランスで 0.38 ユーロ/L、スペインで 0.39 ユーロ/L）を実施してバイオ燃料の導入促進を図っていることが注目される。

さらに将来的には、ETBE のもう一つの原料であるイソブテンをもバイオマス由来（例えば、エタノールの脱水からエチレンを製造し、その二量化・異性化でイ

ソブテンを製造）とできれば、さらに炭酸ガス削減効果が大きくなることが期待される。

・ 化学式

ETBE (エチル・ターシャリー・ブチル・エーテル)

参考) MTBE (メチル・ターシャリー・ブチル・エーテル)

・ 製造反応式

図4 ETBEの構造式と製造スキーム

3. BDF の製造技術と利用

パーム椰子から得られるパーム油あるいは菜種油等に含まれる油脂類は、比較的発熱量が大きく、常温で液体であるため、ディーゼル燃料としての利用が期待されている。ただし、油脂類は動粘度や引火点が高すぎるため、その主成分であるトリグリセリドをエステル交換反応によって脂肪酸メチルエステルに変換することによってディーゼル軽油代替燃料として利用することが可能になる。このような脂肪酸メチルエステルを BDF (Bio-Diesel Fuel) と総称している。

図 5 に、廃食用油 BDF の製造プロセススキームを示した。油脂類のアルカリ触媒によるメチルエステル化法の高効率化とともに、メチルエステル交換反応に伴って副生するグリセリンの有効利用法ならびに廃アルカリ触媒の回収法の確立等がキーとなる⁶⁾。

図5 廃食用油を原料とする既存のBDFの製造プロセススキーム

BDF は、石油由来のディーゼル軽油に比べて硫黄や芳香族含量が極めて小さいため、排ガス中の硫酸化物や黒煙（浮遊粒子状物質：SPM）の含量が非常に低くなり、かつバイオマス起源であるため炭酸ガス削減にも寄与できると期待されている。例えば、京都市では、1997 年 11 月から 100%BDF (B100) を用いたゴミ収集車が走行試験を始めており、また 2000 年 4 月からは市バスの一部で BDF20%ブレンド軽油 (B20) の使用が始まり、年間 1500 トンの使用量に達している。さらに、5000 トン/日のアルカリ触媒法による BDF 製造プラントも昨年完成している⁶⁾。

BDF への転換方法は、アルカリ触媒法、酸触媒法、およびリパーゼ酵素法に大別される。アルカリ触媒法では、油脂にメタノールとアルカリ触媒を加えて、エステル交換反応によって BDF を製造する。工業的には、水酸化ナトリウムや水酸化カリウムを用いて、常圧で室温から 60℃程度で数時間反応する。この方法は、温和な反応条件で進行するが、アルカリ触媒の回収および副生する水や遊離脂肪酸の高効率分離法の確立が課題である。

4. BTL-FT 合成燃料の製造技術と利用

最近、大都市部を中心にディーゼル車による PM (Particulate Matter)、NO_x、SO_x の排出による大気汚染が深刻化していることから、ディーゼルスルファーフリー及びアロマフリーの超クリーンディーゼル燃料製造の要請が高まっている。その中で、メタンを主成分とする天然ガスからの合成ガス経由の FT 合成燃料（主としてディーゼル軽油製造；GTL：Gas To Liquid）と並んで、バイオマスのガス化によって得られる合成ガス経由の超クリーン FT 合成ディーゼル燃料（BTL）製造技術の開発が進められている。その BTL-FT ディーゼル燃料の製造プロセススキームを図 6 に示している。

図6 BTLプロセスのトータルスキーム

BTL は、GTL に比べて原料が化石資源由来でないため、炭酸ガスの削減効果も見込まれるため、最近欧米を中心に技術開発が進められている。

図 7 に、DME やメタノールならびにバイオマスから合成した FT 合成ディーゼル軽油の炭酸ガス削減効果

を比較して示した⁷⁾。バイオマスを原料とするディーゼル軽油は、優れた炭酸ガス削減効果を示しているのに加えて、上述したように、SPM (Suspended Particulate Matter) や酸性雨原因物質である SO_x の低減にも優れているおり、また燃費も優れていることから、燃料電池自動車普及する次世代までは、地球温暖化防止と環境保全の面から、最も優れた自動車燃料として評価できる。

図7 バイオマス由来FT 合成ディーゼル軽油の炭酸ガス削減効果

FT 合成触媒反応による合成ディーゼル燃料製造技術は、合成ガス成分の液体燃料製造のコア技術であり、石油起源のディーゼル軽油に匹敵する製造コストを達成するためには、今後さらに種々の新技術を導入した FT 合成技術の開発が不可欠と思われる。GTL でも小規模～大規模天然ガス田や不採算性天然ガス田、バイオマスのガス化、石炭のガス化など FT 合成技術の原料としてのガス成分は、各々の技術によって多様化しており、原料の性状に適した高効率 FT 合成技術の開発が望まれる。FT 技術を構成する技術分野として、触媒開発、リアクター開発、プラント開発が挙げられる。

5. DME の製造技術と利用

DME は、LPG (Liquefied Petroleum Gas) と類似した性状を有し、輸送・貯蔵が簡便であるため、民生用、輸送用や発電用燃料として利用可能なクリーンな新燃料として期待されている。また、DME は、石炭や石油、天然ガス等の化石資源だけでなく、バイオマスのガス化によって生成する合成ガス (CO、水素) からでも製造できるため、一次エネルギー源の多様化とともに、炭酸ガス排出量の低減にも貢献できる。また、その超クリーンな燃料特性 (サルファーフリー、アロマフリー) により、超低公害の次世代のディーゼル燃料としても期待されている。

現在、DME はメタノールの脱水反応によって数十ト

ン/日程度の規模で製造されているが、DME を燃料として利用するためには、大規模に安価で製造する必要がある。DME の製造プロセススキームを図7に示している。原料のメタノールも、合成ガスから製造されるので、メタノールを経由せずに直接合成ガスからDMEを製造する技術開発も進められている。DME 直接合成反応は、メタノール合成設備より低圧で高い収率が得られる可能性があることから、製造コストの低減の観点からも有望視されている。

図8 バイオマスガス化によるDME(Dimethyl Ether)の製造スキーム($H_2/CO=1$)

6. まとめ

京都議定書の発効を受けて、より一層の炭酸ガス削減が求められており、カーボンニュートラルのバイオマス由来の新燃料を導入することによって石油、石炭、天然ガス等の化石資源を代替する要請が高まっている。バイオマス資源は、未利用の木質系を中心に草本系の天然バイオマスや、農産廃棄物系、古紙、生ごみ、汚泥等の廃棄物系バイオマスに大別され、各地域で分散して存在するため、その効率の良い収集・運搬システムの構築も重要である。このようなバイオマス資源をエタノールやBDF、DME等の輸送用燃料に変換して利用することは、山間部を含む地域分散型のエネルギー供給システムを確立する上でも非常に重要である。

地球温暖化や大気汚染、森林破壊等の地球環境問題は、石油を中心とする化石資源に依存し過ぎた現代文明に原因があると言わざるを得ない。昨今のバイオマスを中心とする新エネルギー導入や省エネルギーの徹底への取り組みは、単に日本だけの問題ではなく、アジア諸国や世界に共通する地球規模の重要な課題であり、日本のバイオマスからの新燃料製造に関する研究開発や技術援助を通じて、このような地球環境問題の解決に努力すべきであろう。

本小論で述べたバイオマス由来燃料の導入は、自動車用輸送燃料のみならず、航空機用ジェット燃料や船舶用燃料、発電用クリーン燃料としての利用も含めて、今後益々重要になると予想される。原油価格の高騰も相俟って、中東地域に偏在する石油に対する依存度を低減する意味でも、バイオマス由来の輸送用液体燃料の用途拡大を図るべきと考えられる。

参考文献

- 1) 経済産業省 HP ; <http://www.meti.go.jp/> ; 総合資源エネルギー調査会石油分科会石油部会燃料政策小委員会E T B E利用検討ワーキンググループ(第1回) 配付資料
- 2) 斉木 隆、日本エネルギー学会誌、84(5)、398 (2005)
- 3) アルコール協会 HP ; <http://www.alcohol.jp/> / バイオマス利用燃料エタノール製造技術開発のパilotプラント概要
- 4) JST ワークショップ報告書(CRDS-FY2005-WR-01), p. 20 (2005. 7)
- 5) 坂木 他、特許第 3041380 号 水溶性糖類及び単糖類の製造方法
- 6) 坂 志朗、日本エネルギー学会誌、84(5)、413 (2005)
- 7) EU-EUCAR-CONCAWE Joint Study (2003/12)
- 8) 大野 他、日本エネルギー学会誌、84(4)、301 (2005)

著者紹介

姓名 坂西 欣也
1960 年生
所属 (独) 産業技術総合研究所
中国センター
循環バイオマス研究ラボ

最終学歴：九州大学大学院総合理工学研究科

分子工学専攻修士課程修了 (1985 年)

学位 工学博士 (1989 年、九州大学)

専門分野 バイオマス転換利用工学、石油精製化学、石炭転換化学、炭素材料化学、触媒化学